



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Gebrauchsmuster  
⑯ DE 295 12 302 U 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**A61K 7/13**  
C 08 L 5/00  
// C08B 37/00, A61K  
7/08

DE 295 12 302 U 1

⑯ Aktenzeichen: 295 12 302.8  
⑯ Anmeldetag: 31. 7. 95  
⑯ Eintragungstag: 28. 11. 96  
⑯ Bekanntmachung im Patentblatt: 16. 1. 97

⑯ Inhaber:  
Kao Corporation, Tokio, JP

⑯ Vertreter:  
Hoffmann, Eitle & Partner Patent- und  
Rechtsanwälte, 81925 München

⑯ Mittel zur Tönung von menschlichen Haaren

DE 295 12 302 U 1

31.07.95

A-12/95U

Mittel zur Tönung von menschlichen Haaren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben bzw. Tönen von menschlichen Haaren mit verbesserter Färbeintensität, das gleichzeitig eine erhöhte Stabilität aufweist.

Es ist allgemein bekannt, daß Haarfärbemittel in zwei Kategorien aufgeteilt werden, nämlich einerseits die permanenten Haarfärbemittel, die grundsätzlich Haarfärbestoffvorprodukte enthalten, die zusammen mit Oxidationsmitteln je nach Zusammensetzung die gewünschte Färbung auf dem Haar entwickeln; und andererseits semipermanente Haarfärbemittel, die direktziehende Farbstoffe enthalten, die zur Entwicklung ihrer Färbeleistung keinerlei Oxidationsmittelzusatzes bedürfen. Dementsprechend sind die Färbungen auch weniger dauerhaft als diejenigen mit Permanentfarbstoffen erzielbaren.

Diese Farbzusammensetzungen auf Basis direktziehender Farbstoffe werden in der Regel entweder als Tönungsshampoos, als -lotionen oder als Tönungsfestiger, gegebenenfalls auch als Aerosolschaum, appliziert.

Diese Zusammensetzungen, soweit es sich um Lösungen bzw. Lotionen handelt, enthalten häufig Stabilisatoren mit verdickender Wirkung, insbesondere Cellulose-Derivate wie z. B. Hydroxyethylcellulose.

..

31.07.95

Die mit diesen Zusammensetzungen erzielbare Stabilität und Farbintensität sind jedoch nicht befriedigend.

Es bestand daher ein Bedürfnis nach Haarfärbeprodukten auf Basis direktziehender Farbstoffe, die stabil sind und eine gegenüber üblichen Zusammensetzungen verbesserte Färbewirkung aufweisen.

Erfindungsgemäß wird nunmehr ein Mittel zum Färben und Tönen von menschlichen Haaren zur Verfügung gestellt, das mindestens einen direktziehenden Farbstoff sowie zusätzlich 0,1 bis 7,5, vorzugsweise 0,25 bis 5, insbesondere 0,5 bis 2,5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, mindestens eines Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-Guar Gums und/oder eines Quaternierungsproduktes desselben enthält.

Durch den Zusatz der Hydroxyalkyl-Guar-Derivate wird die Färbestabilität, d.h. das Farbaufziehvermögen, der Zusammensetzung gegenüber herkömmlichen Produkten wesentlich erhöht; das Mittel weist darüber hinaus auch eine ausgezeichnete Stabilität auf.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittels liegt Bereich von 2 bis 10, vorzugsweise zwischen 4 und 9, insbesondere zwischen etwa 6 und etwa 8.

31.07.95

Bevorzugtes Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-Guar Gum-Derivat, das, wie gesagt, in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln in einer Menge von 0,1 bis 7,5, vorzugsweise 0,25 bis 5, insbesondere 0,5 bis 2,5 Gew.-%, enthalten ist, ist das Hydroxypropyl-Guar, d.h., der Propylenglykolether des Guar Gums, sowie Quaternisierungsprodukte desselben, insbesondere das Hydroxypropyl-Guar-hydroxypropyltrimoniumchlorid. Weitere geeignete Hydroxyalkyl-Guar-Derivate sind beispielsweise Hydroxyethyl-Guar, Hydroxybutyl-Guar und deren Quaternisierungsprodukte.

Geeignete Handelsprodukte sind unter den Markennamen "Jaguar HP®", "Jaguar C-17®" und "Jaguar C-162®" sowie "Galactosol®" auf dem Markt.

Als direktziehende Haarfärbstoffe können im Prinzip alle für diesen Zweck zugelassenen Farbstoffe verwendet werden; es wird hierzu insbesondere auf die deutsche "Verordnung über kosmetische Mittel (Kosmetik-Verordnung)" in der jeweils geltenden Fassung, Anlage 3, verwiesen.

Bevorzugt sind jedoch die kationischen (basischen) Farbstoffe, da deren Stabilität und Farbaufziehvermögen durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Guar Gum-Derivate besonders erhöht wird.

31.07.95

Besonders geeignete basische (kationische) Farbstoffe sind:

Basic Blue 6, C.I.-No. 51,175;  
Basic Blue 7, C.I.-No. 42,595;  
Basic Blue 9, C.I.-No. 52,015;  
Basic Blue 26, C.I.-No. 44,045;  
Basic Blue 41, C.I.-No. 11,154;  
Basic Blue 99, C.I.-No. 56,059;  
Basic Brown 4, C.I.-No. 21,010;  
Basic Brown 16, C.I.-No. 12,250;  
Basic Brown 17, C.I.-No. 12,251;  
Basic Green 1, C.I.-No. 42,040;  
Basic Red 2  
Basic Red 22  
Basic Red 76, C.I.-No. 12,245;  
Basic Violet 1, C.I.-No. 42,535;  
Basic Violet 3, C.I.-No. 42,555;  
Basic Violet 10, C.I.-No. 45,170;  
Basic Violet 14, C.I.-No. 42,510;  
Basic Yellow 11  
Basic Yellow 57, C.I.-No. 12,719.

Als mögliche saure (anionische) Farbstoffe können Verwendung finden:

Acid Black 1, C.I.-No. 20,470;  
Acid Blue 9, C.I.-No. 42,090;  
Acid Blue 74, C.I.-No. 73,015;

31-07-95

Acid Red 18, C.I.-No. 16,255;  
Acid Red 27, C.I.-No. 16,185;  
Acid Red 87, C.I.-No. 45,380;  
Acid Red 92, C.I.-No. 45,410;  
Acid Violet 43, C.I.-No. 60,730;  
Acid Yellow 1, C.I.-No. 10,316;  
Acid Yellow 23, C.I.-No. 19,140;  
Acid Yellow 3, C.I.-No. 47,005;  
D&C Brown No.1, C.I.-No. 20,170;  
D&C Green No.5, C.I.-No. 61,570;  
D&C Orange No.4, C.I.-No. 15,510;  
D&C Orange No.10, C.I.-No. 45,425:1;  
D&C Orange No.11, C.I.-No. 45,425;  
D&C Red No.21, C.I.-No. 45,380:2;  
D&C Red No.27, C.I.-No. 45,410:1;  
D&C Red No.33, C.I.-No. 17,200;  
D&C Yellow No.7, C.I.-No. 45,350:1;  
D&C Yellow No.8, C.I.-No. 45,350;  
FD&C Red No.4, C.I.-No. 14,700;  
FD&C Yellow No.6, C.I.-No. 15,985.

31.07.95

Der Anteil der direktziehenden Farbstoffe in den erfindungsge-  
mäßen Zusammensetzungen ist variabel und liegt zwischen etwa  
0,01 bis etwa 1,5, vorzugsweise 0,05 bis 1, insbesondere 0,1  
bis 0,5 Gew.-% des Mittels.

Das Haarfärbe- und Tönungsmittel nach der Erfindung enthält  
vorzugsweise mindestens ein synthetisches oder natürliches  
haarkonditionierendes Polymeres, vorzugsweise in einer Menge  
von 0,1 bis 2,5, insbesondere 0,25 bis 1,5 Gew.-% der Gesamtzu-  
sammensetzung. Obwohl grundsätzlich alle Arten von Polymeren  
verwendet werden können, also nichtionische, anionische, ampho-  
tere und kationische Polymere, werden kationische Polymere im  
Rahmen der Erfindung bevorzugt.

Als solche sind neben den altbekannten quaternären Cellulose-  
derivaten des Typs "Polymer JR" insbesondere quaternisierte  
Homo- und Copolymeren des Dimethyldiallylammoniumchlorids, wie  
sie unter dem Handelsnamen "Merquat" im Handel sind, quaternäre  
Vinylpyrrolidon-Copolymeren, insbesondere mit Dialkylaminoalkyl-  
(meth)acrylaten, wie sie unter dem Namen "Gafquat" bekannt  
sind, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazoli-  
nummethochlorid, die unter dem Handelsnamen "Luviquat" angebo-  
ten werden, Polyamino-Polyamid-Derivate, beispielsweise Copoly-  
meren von Adipinsäure-Dimethylaminohydroxypropylidien-  
triamin, wie sie unter dem Namen "Cartaretine F" vertrieben

31.07.95

werden, sowie auch bisquaternäre langkettige Ammoniumverbindungen der in der US-PS 4 157 388 beschriebenen Harnstoffstruktur, die unter dem Handelsnamen "Mirapol A 15" im Handel sind, geeignet.

Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auch auf die in den DE-OSen 25 21 960, 28 11 010, 30 44 738 und 32 17 059 genannten kationaktiven Polymeren sowie die in der EP-A 337 354 auf den Seiten 3 bis 7 beschriebenen Produkte. Es können auch Mischungen verschiedener kationischer Polymerer eingesetzt werden.

Anstelle der kationischen Polymeren oder in Kombination mit denselben können auch nichtionische Polymere eingesetzt werden. Als geeignete nichtionische Polymere werden vor allem Vinylpyrrolidon-Homo- und Copolymerivate, insbesondere Polyvinylpyrrolidon selbst, Copolymerate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat oder Terpolymerivate aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, wie sie beispielsweise von der Firma BASF unter dem Handelsnamen "Luviskol" vertrieben werden, eingesetzt.

Es können jedoch auch (Co-)Polymerivate aus den verschiedenen Acryl- und Methacrylestern, Acrylamid und Methacrylamid, beispielsweise Polyacrylamid mit Molgewichten von über 100.000, Dimethylhydantoin-Formaldehyd-Harze, etc., eingesetzt werden. Selbstverständlich sind auch Mischungen aus verschiedenen nichtionischen Polymeren verwendbar.

31.07.95

Geeignete anionische Polymere im Rahmen der Erfindung sind Vinylalkylether-, insbesondere Methylvinylether/Maleinsäure-Copolymere, die durch Hydrolyse von Vinylether/Maleinsäure-anhydrid-Copolymeren entstehen und unter der Handelsbezeichnung "Gantrez AN oder ES" vertrieben werden. Diese Polymeren können auch teilverestert sein, beispielsweise "Gantrez ES 225", der Ethylester eines Ethylvinylether/Maleinsäure-Copolymers, oder der Butyl- oder Isobutylester desselben.

Weitere geeignete anionische Polymere sind insbesondere Vinylacetat/Crotonsäure- oder Vinylacetat/Vinylneodecanoat/Croton-säure-Copolymere des Typs "Resyn"; Natriumacrylat/Vinylalkohol-Copolymere des Typs "Hydagen F", Natriumpolystyrolsulfonat, z.B. "Flexan 130"; Ethylacrylat/Acrylsäure/N-tert.-Butylacryl-amid-Copolymere des Typs "Ultrahold"; Vinylpyrrolidon/Vinylacetat/Itaconsäure-Copolymere, Acrylsäure/Acrylamid-Copolymere bzw. Natriumsalze derselben vom Typ "Reten"; etc.

Grundsätzlich können alle für den Einsatz in Haarpflegemitteln vorgeschlagenen anionischen Polymeren verwendet werden.

Als amphotere Polymere, die entweder alternativ zu oder im Gemisch mit den anderen, insbesondere kationischen Polymeren zum Einsatz gelangen, seien insbesondere Copolymerisate aus N-Octylacrylamid, (Meth)Acrylsäure und tert.-Butylaminoethyl-

31.07.95

methacrylat vom Typ "Amphomer"; Copolymerisate aus Methacryloylethylbetain und Alkylmethacrylaten vom Typ "Yukaformer", z.B. das Butylmethacrylat-Copolymere "Yukaformer AM75"; Copolymerisate aus Carboxylgruppen oder Sulfogruppen enthaltenden Monomeren, z.B. (Meth)Acrylsäure und Itaconsäure, mit basische, insbesondere Aminogruppen enthaltenden Monomeren wie Mono- und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten bzw. Mono- und Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden; Copolymere aus n-Octylamid, Methylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, N-tert.-Butylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure sowie die aus der US-A 3,927,199 bekannten Copolymeren genannt.

Die erfindungsgemäßen Farbkonditioniermittel können die in solchen Zusammensetzungen üblichen Zusätze enthalten, deren Art und Charakter von der Applikationsform des Mittels abhängig ist. Es sind dies Tenside, insbesondere anionische Tenside wie langkettige N-Acylaminocarbonsäuren und deren Salze wie N-Laurilsarkosinat und -glutamat, amphotere Tenside wie Betaine, z. B. Cocoamidopropylbetain, sowie nichtionische und kationische Tenside, Fette, Fettalkohole, Emulgatoren, pH-Regulatoren, Lösungs- und Verbindungsmittel, Lösungsvermittler, Konservierungsmittel, Parfums, etc.

31.07.95

Die erfindungsgemäßen Farbkonditioniermittel liegen als Emulsion, Dispersion oder Lösung vor und können auch als Aerosolschaum konfektioniert werden. Diese Zusammensetzungen und ihre Herstellung sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und bedürfen daher keiner näheren Erläuterung.

Besonders bevorzugt sind wässrige oder wässrig-alkoholische Lösungen, beispielsweise auf Basis von 80 bis 95 % Wasser und 5 bis 20 % niederer Alkohol wie Ethanol, n-Propanol oder Isopropylalkohol.

Die folgenden Beispiele beschreiben die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mittel und zeigen ihre Überlegenheit gegenüber konventionellen Produkten.

31.07.95

Beispiele

	Nr. 1 Hellbraun Gew.-%	Nr. 2 Mahagoni Gew.-%	Nr. 3 Mittelblond Gew.-%
Hydroxypropyl-Guar	1,00		
Guar-Hydroxypropyl-trimoniumchlorid		1,00	
Hydroxypropyl-Guar-hydroxypropyltrimoniumchlorid			2,00
Polyquaternium-7	0,80	0,80	0,80
Cocoamidopropylbetaein	1,00	1,00	1,00
Dimethicone Copolyol	0,10	0,10	0,10
Ethanol	5,00	5,00	5,00
Parfum	0,20	0,20	0,20
Basic Blue 99	0,066		
Basic Red 76		0,030	
Basic Brown 16			
Basic Yellow 57			
Basic Brown 17	0,050	0,200	0,036
Disperse Black 9	0,004		0,077
Disperse Blue 3	0,015	0,040	0,019
HC Red No. 3	0,060	0,360	0,024
Wasser	ad	100,00	100,74

Der Ersatz des Hydroxypropyl-Guars bzw. der Quaternierungsprodukte durch die gleiche Menge einer konventionellen Hydroxyethylcellulose führte zu Produkten, deren Farbaufziehvermögen, d.h. Färbeintensität, gemessen nach 30-minütiger Einwirkung bei 30 °C, im Durchschnitt um 20 bis 25 % geringer war als diejenige der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.

31.07.95

A-12/95U

Schutz-Ansprüche

1. Mittel zum Färben und Tönen von menschlichen Haaren, enthaltend mindestens einen direktziehenden Farbstoff in wässriger oder wässrig-alkoholischer Grundlage, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 7,5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, mindestens eines Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-Guar Gums bzw. dessen quaternäre Salze enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,25 bis 2,5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, mindestens eines Hydroxyalkyl-Guar Gums bzw. dessen quaternäre Salze enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Hydroxyalkyl-Guar Gum Hydroxypropyl-Guar Gum bzw. ein quaternäres Salz desselben enthält.
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als direktziehenden Farbstoff mindestens einen kationischen Farbstoff enthält.
5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert zwischen 4 und 9 aufweist.

...

31.07.95

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 2,5 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung, mindestens eines haarkonditionierenden Polymeren enthält.